



KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020010061345 (43) Publication.Date. 20010707

(21) Application No.1019990063838 (22) Application Date. 19991228

(51) IPC Code:

H01M 4/66

(71) Applicant:

KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(72) Inventor:

HAN, YEONG SU

LEE, JAE YEONG

LEE, SANG MIN

NA, SEONG HWAN

PARK, SEONG CHEOL

YOO, JI SANG

(30) Priority:

(54) Title of Invention

PROCESS FOR PRODUCING MANGANIC ACID-BASED ELECTRODE ACTIVE MATERIAL WITH LONG CYCLE LIFE FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a process for producing manganic acid-based electrode active material with long cycle life of a lithium ion secondary cell by a liquid-phase substitution method without using metal alkoxide material.

CONSTITUTION: The active material ($\text{LiMxMn}_{2-x}\text{O}_4$) of the lithium ion secondary cell is produced by the process comprising the steps of: dissolving lithium acetate and manganese acetate in distilled water; adding a substituting metal(M) to the mixture solution and gelatinizing the solution and drying; heat-treating at a temperature of 500–800deg.C, wherein M is a transition metal element stable in air and soluble in water or alcohol, and x is 0.01–0.5.

COPYRIGHT 2001 KIPO

if display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) . Int. Cl. 7
H01M 4/66

(11) 공개번호 특2001 - 0061345
(43) 공개일자 2001년07월07일

(21) 출원번호 10 - 1999 - 0063838
(22) 출원일자 1999년12월28일

(71) 출원인 한국과학기술원
윤덕용
대전 유성구 구성동 373 - 1

(72) 발명자 이재영
대전광역시유성구어은동한빛아파트107동902호
나성환
대전광역시유성구구성동한국과학기술원
한영수
대전광역시유성구구성동한국과학기술원
박성철
대전광역시유성구구성동한국과학기술원
유지상
대전광역시유성구구성동한국과학기술원
이상민
대전광역시유성구구성동한국과학기술원

(74) 대리인 황이남
박형준

심사청구 : 있음

(54) 리튬이온 이차전지용 고수명 망간산화물계 전극 활물질 제조방법

요약

본 발명은 원소치환을 이용한 망간 산화물계 전극수명 향상방법에 관한 것으로 좀더 상세하게는 리튬이온 이차전지용 양극재료의 하나로 기존의 재료에 비하여 그 가격이 매우 저렴하지만 전극의 충/방전시 수명(Cycle life)특성이 나쁜 망간산화물의 수명을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 산화물조성물 중 망간을 전이원소로 액상치환함으로써 대기중에서도 안정하게 전극을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 알콕사이드계열의 화합물에 비하여 값이 저렴하여 경제적이며 또한 액상치환에 의하므로 균질하게 도핑할 수 있는 장점이 있다. 또한 본 발명에 의하여 제조된 리튬이온 이차전지는 상온과 고온에서 모두 전극수명이 우수한 장점을 지니고 있다.

대표도
도 1a

명세서

도면의 간단한 설명

도 1(a)는 철이 치환된 리튬망간 산화물의 전자현미경(SEM)사진.

(b)는 철이 치환된 리튬망간 산화물의 철 함량에 따른 X-선 회절분석결과.

도 2는 철이 치환된 리튬망간 산화물과 순수한 것과의 상온에서 사이클 특성을 비교한 그래프.

도 3은 섭씨 65도의 고온에서 철의 치환유무에 따른 사이클 특성을 비교한 그래프.

도 4는 철의 함량에 따른 사이클 특성의 경향을 나타내는 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 원소치환을 이용한 망간 산화물계 전극수명 향상방법에 관한 것으로 좀더 상세하게는 리튬이온 이차전지용 양극재료의 하나로 기존의 재료에 비하여 그 가격이 매우 저렴하지만 전극의 충/방전시 수명(Cycle life)특성이 나쁜 망간산화물의 수명을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

현재 상용화되어 있는 리튬이온 이차전지용 양극재료는 리튬코발트 산화물계 재료이다. 하지만 상기 리튬코발트 산화물계는 매우 고가의 재료이므로 이를 대체할 물질로서 리튬 망간 산화물이 개발되었다. 리튬망간 산화물은 리튬 니켈 산화물에 비하여 그 가격이 1/8 정도에 불과하며 상기 3개의 재료 중 가장 환경 친화적인 특성을 가지고 있으므로 대형전지의 양극재료로서 매우 적합하여 이에 대한 활발한 연구가 진행되어져 왔다.

하지만 리튬망간 산화물 전극은 전지의 충/방전시 리튬이 탈/삽입하는 과정에서 망간 산화물의 구조가 붕괴되고 전해질로 사용되는 유기용매와 반응하여 망간이온이 전해질내로 녹아나게 되어 전극수명이 매우 좋지 않은 단점을 보이고 있다. 특히 이러한 수명특성의 저하는 전지의 작동온도가 높을수록 매우 큰 폭으로 증가하는 경향을 보인다.

상기한 문제점들을 많은 연구자들이 이종원소를 망간 대신에 치환함으로써 해결하고자 노력하였다. 태커레이(M.M. Thackeray et al. Solid State Ionics 69(1994) 59-67) 등은 마그네슘이나 아연 등을 치환하여 실온에서의 수명특성을 향상시켰으나 용량이 매우 낮은 단점이 있으며, 장(D.Zhang et al. J. of Power Sources, 76(1998), 81-90) 등은 크롬을, 단(J.R.Dahn et al. J. of Electrochem. Soc. vol. 144, No.1(1997), 205) 등은 니켈을 각각 치환함으로써 실온에서의 사이클 특성을 향상시킨 바 있으나 역시 용량이 떨어지는 단점을 지니고 있다.

미국 특허 US 5700597은 고상제조법을 이용하는 기술을 공개하고 있으나 상기 방법은 고상제조법을 이용하므로 근원적으로 균질하게 도핑되지 않을 가능성이 높은 단점을 지니고 있다.

또한 미국 특허 US 5753202는 고상의 물질을 고온에서 용융시켜 기지내로 침액시키는 방법을 개시하고 있으나 상기 방법은 2단계의 열처리 과정이 필요하고 균질성을 보장할 수 없는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

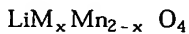
이중원소 치환시 제조물질의 균질성을 좋게 하기 위해서는 졸-겔 법이 사용된다. 이러한 방법에는 금속-알콕사이드계 물질이 사용되는데 이러한 알콕사이드계 물질은 대기중의 산소나 수분과 쉽게 반응하기 때문에 제조상 어려움이 있다.

따라서 본 발명의 목적은 이러한 대기중에서 불안정한 금속 알콕사이드계의 물질을 사용하지 않으면서 액상으로 이중 원소를 치환함으로써 제조상의 어려움을 극복하고 아울러 전극수명을 향상시키고자 하는 데에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 리튬망간 산화물은 졸-겔법에 의한 제조시 리튬의 근원물질로서 대기중에서 안정한 리튬아세테이트를 사용하고, 망간의 근원물질로는 망간아세테이트를 사용한다.

본 발명의 리튬망간계 산화물은 하기의 일반식으로 표시되며 치환되는 금속원소는 전이금속으로서 대기중에서 불안정한 금속알콕사이드 계열의 물질대신에 대기 중에서 안정하고 물이나 알콜에 녹을 수 있는 것으로 구성된다.



상기 식에서 M은 전이금속 원소로서 x는 0.01~0.5의 범위를 가진다.

만일 상기 x의 값이 0.01이하이면 이중원소를 도핑하는 효과가 거의 나타나지 않으며, 또한 0.5이상에서는 전지의 용량이 극히 낮아지기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명에 의한 액상치환방법은 (1) 리튬아세테이트와 망간아세테이트를 증류수에 녹인 혼합용액을 제조하는 단계와, (2) 치환원소 원료를 상기 혼합용액에 첨가하는 단계와, (3) 전기 (2)과정에서 얻은 용액을 적정 온도하에서 겔화하는 단계와, (4) 전기 (3)과정에서 얻어진 겔을 건조한 후 섭씨 500~800℃의 온도에서 열처리하는 과정으로 구성된다.

상기 (2)의 과정에 사용되는 치환원소의 원료는 전이금속 M을 물과 혼합된 아세트산에 녹인 후 여기에 순수한 암모니아수를 첨가하여 용액의 pH를 중성 내지는 약산성을 띠도록 하고, 이후 상기 용액을 섭씨 70~90℃에서 2~5시간 동안 반응시킴으로써 얻어진 액상형태의 것을 사용한다. 상기 반응은 쿨링타워를 사용한 리플렉싱 시스템과 같은 개방되지 않은 상태에서 진행되어질 것을 요하는 데 이는 개방된 상태하에서는 원하지 않는 침전물이 생길 가능성이 높기 때문이다.

상기 과정에서 전이금속 M을 녹이는데 사용되는 용액으로서 물과 아세트산의 혼합비는 2:8~5:5가 적당하며, 바람직하기로는 3:7~4:6으로 하는 것이 상기 전이금속의 물과의 반응성을 줄이고 아세트기와 먼저 반응을 유도할 수 있다는 측면에서 권장된다.

또한 상기 용액의 pH는 6.0~7.0으로 조정하는 것이 바람직하다. 이는 졸-겔법에서 요구되어지는 전이금속의 하이드록소 이온은 일반적으로 전이금속의 원자수에 따라 미차는 있으나 대개 원자수가 3개 내지는 4개일 때 중성조건에서 형성되어지며, pH 6.0정도까지의 약산성의 조건이 중성조건보다 더욱 균질한 겔을 얻는 데에 있어 유리하게 작용하므로 상기의 범위로 조정될 것이 요구되어 진다.

상기 (3)의 과정에서 겔화과정은 (2)의 과정을 거친 혼합용액을 약 섭씨 90도 정도의 온도에서 수 시간 반응시켜 졸 상태를 얻은 후 계속하여 약 섭씨 70~80도 정도의 온도에서 반응시키는 과정을 포함한다. 이 후 겔이 얻어지면 실온에서 약 10시간 정도 방치하고 이를 섭씨 80도 정도의 진공오븐에서 약 3시간 정도 건조시켜 최종 열처리 공정을 행하면 본 발명의 전이 금속 M이 치환된 리튬망간 산화물 전극 활물질을 얻을 수 있다.

상기 과정에 의하여 활물질을 제조하게 되면 대기 중에서 모든 공정을 쉽게 처리할 수 있고 후처리 공정이 간편할 뿐만 아니라, 액상 반응법에 의하므로 기존의 고상반응법에 의한 경우에 비해 균질한 도핑이 가능하게 된다.

이하 본 발명의 내용을 실시예를 통하여 구체적으로 설명하고자 하나 이는 본 발명을 설명하기 위한 것에 불과하고, 구성의 일부를 균등한 정도로 치환하는 정도의 개변은 당업자에 있어 자명한 것으로서 본 발명의 권리범위를 벗어나지 않는다.

< 실시예 1> $\text{LiFeO}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}$ O4전극 활 물질을 이용한 리튬이온 이차전지 제조

물과의 혼합비가 3:7인 아세트산 7g에 철(Fe)아세테이트 1g을 녹인 후, 여기에 순수한 암모니아 4.5g을 첨가하여 용액의 pH를 6.5로 조정하였다. 상기 혼합용액을 80℃에서 3시간 반응시켜 얻어진 생성물을 치환원소의 원료로 하여 리튬망간 산화물에 철이온을 치환 망간대신 리튬을 기준으로 0.02몰분율로 치환하고 망간은 1.98몰분율로 하여 약 700℃에서 열처리하여 철이 치환된 리튬망간 산화물 전극 활물질을 제조하였다.

상기 과정에 의하여 얻어진 전극 활물질 2g을 탄소계 도전재 분말인 아세틸렌 블랙(Ketjen Balck:상품명) 0.56g와 결합제로서 PVDF 분말 0.22g와 혼합한 후 NMP용액에서 고르게 혼합하여 알루미늄 호일위에 도포하였다. 이후 120℃의 진공오븐에서 가열한 후 약 200kg/cm²의 압력으로 압착하여 리튬이차전지용 양극전극을 제조하였다.

상기와 같이 제조한 양극과 리튬금속 호일을 음극으로 하여 스테인레스 스틸캔 동전 모양의 반쪽전지를 구성하였으며 충/방전 전류밀도를 약 0.15mA/g으로 각 1 시간동안 충/방전하여 전극수명실험을 하였다. 전극수명실험은 25℃의 실온과 65℃의 고온에서 각각 실시하였다.

< 실시예 2> $\text{LiFeO}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}$ O4전극 활 물질을 이용한 리튬이온 이차전지 제조

철의 치환량을 0.05몰분율로 치환한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정에 의하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

< 실시예 3> $\text{LiFeO}_{0.1}\text{Mn}_{1.90}$ 4전극 활 물질을 이용한 리튬이온 이차전지 제조

철의 치환량을 0.1몰분율로 치환한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정에 의하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

< 실시예 4> $\text{LiFeO}_{0.2}\text{Mn}_{1.80}$ 4전극 활 물질을 이용한 리튬이온 이차전지 제조

철의 치환량을 0.2몰분율로 치환한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정에 의하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

< 실시예 5> $\text{LiFeO}_{0.5}\text{Mn}_{1.50}$ 4전극 활 물질을 이용한 리튬이온 이차전지 제조

철의 치환량을 0.5몰분율로 치환한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정에 의하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

이하 본 발명을 상기 실시예에 따른 실험결과를 도면을 참조하여 설명하기로 한다.

도 1은 상기 실시예 2에 의하여 제조된 철이 치환된 리튬망간산화물의 전자현미경 사진을 보여주고 있다. 상기 실시예 2에 따라 제조된 산화물은 손으로 눌러주는 정도의 분쇄과정 후 (a)와 같이 입자크기를 1 μm 정도로 한 분쇄과정만으로도 매우 미세하게 나타났으며, 철의 치환량을 0.05, 0.1, 0.2 및 0.5로 달리한 것을 대상으로 x-선 회절분석을 행한 결과 (b)와 같이 잘 발달된 결정질 구조를 취하고 있음을 알 수 있다.

도 2는 실시예 1에 의한 철이 첨가된 리튬망간산화물의 실온에서의 충/방전 사이클에 따른 용량변화를 보여주고 있다. 상기 결과에 의하면 최대방전용량이 약 126mAh/g으로 순수한 리튬망간산화물과 거의 같으면서도 사이클이 진행되는 동안 우수한 용량유지특성을 지니고 있음을 확인할 수 있다.

도 3은 실시예 3에 의한 철이 첨가된 리튬망간산화물의 65℃의 고온에서의 충/방전 사이클에 따른 용량변화를 보여주고 있다. 상기 결과에 의하면 고온에서 초기 방전용량이 110mAh/g 이상이었으며 100회의 충방전 후 초기용량의 85% 이상을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

도 4는 실시예 1 내지 실시예 5의 철의 치환량에 따른 전극의 사이클 특성을 나타낸 것으로서 상기 결과에 의하면 철의 치환량이 증가함에 따라 초기 용량이 감소하나 전극 수명이 점차 개선되어지고 있음을 확인 할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의한 액상치환방법은 대기중에서도 안정하게 전극을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 알콕사이드계열의 화합물에 비하여 값이 저렴하여 경제적이며 또한 액상치환에 의하므로 균질하게 도핑할 수 있는 장점이 있다.

또한 본 발명에 의하여 제조된 리튬이온 이차전지는 상온과 고온에서 모두 전극수명이 우수한 장점을 지니고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

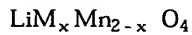
하기의 조건 및 일반식을 만족하는 리튬이온 이차전지의 양극재료 조성물.



(상기 식에서 리튬, 망간은 각각 리튬아세테이트, 망간아세테이트를 원료로 하고, M은 전이금속 원소로서 대기 중에서 안정하고 물이나 알콜에 용해될 수 있는 것을 원료로 하며, x는 0.01~0.5의 범위를 가진다.)

청구항 2.

리튬이온 이차전지의 양극재료의 제조방법에 있어서, 하기의 조성비에 따라 리튬아세테이트와 망간아세테이트를 증류수에 녹인 혼합용액에 치환원소(M)를 첨가하여 얻어진 용액을 겔화하여 건조하고, 섭씨 500~800℃의 온도에서 열처리하는 과정으로 구성되는 것을 특징으로 하는 액상치환법에 의한 리튬이온 이차전지용 고수명 망간산계 전극 활물질의 제조방법.



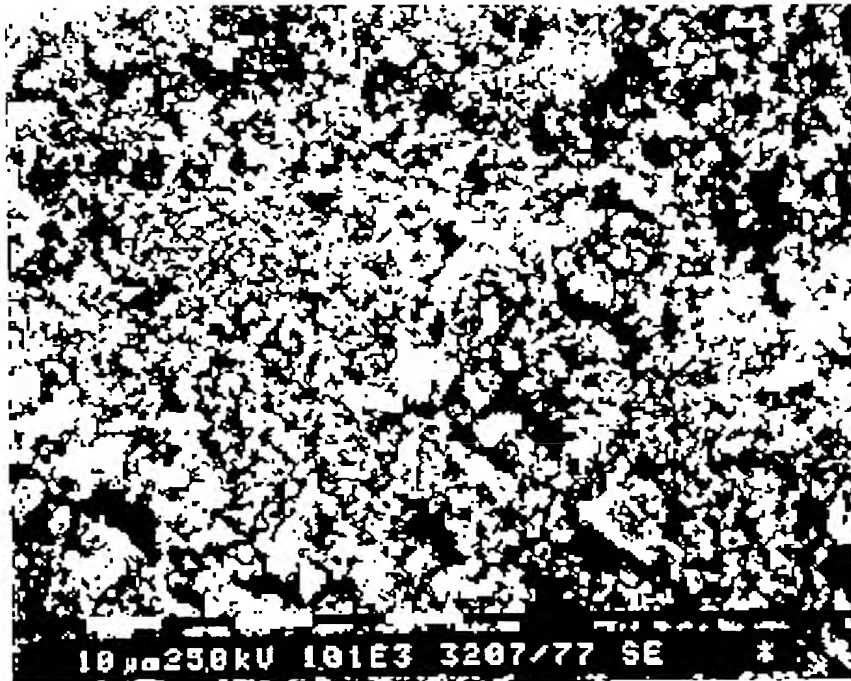
(상기 식에서 M은 전이금속 원소로서 대기 중에서 안정하고 물이나 알콜에 용해될 수 있는 것을 원료로 하며, x는 0.01~0.5의 범위를 가진다.)

청구항 3.

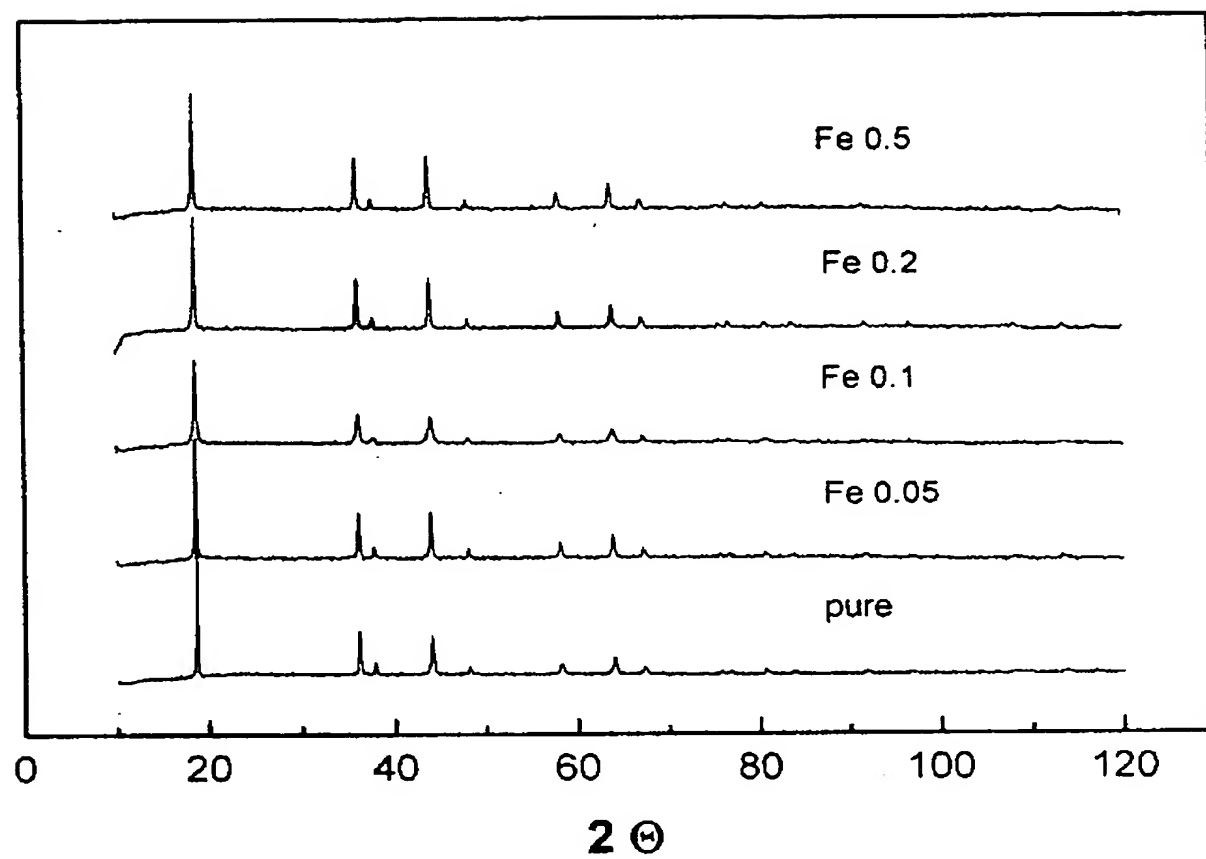
제 2항에 있어서, 치환원소가 첨가된 용액의 pH는 6.0~7.0의 범위인 것을 특징으로 하는 액상치환법에 의한 리튬이온 이차전지용 고수명 망간산계 전극 활물질의 제조방법.

도면

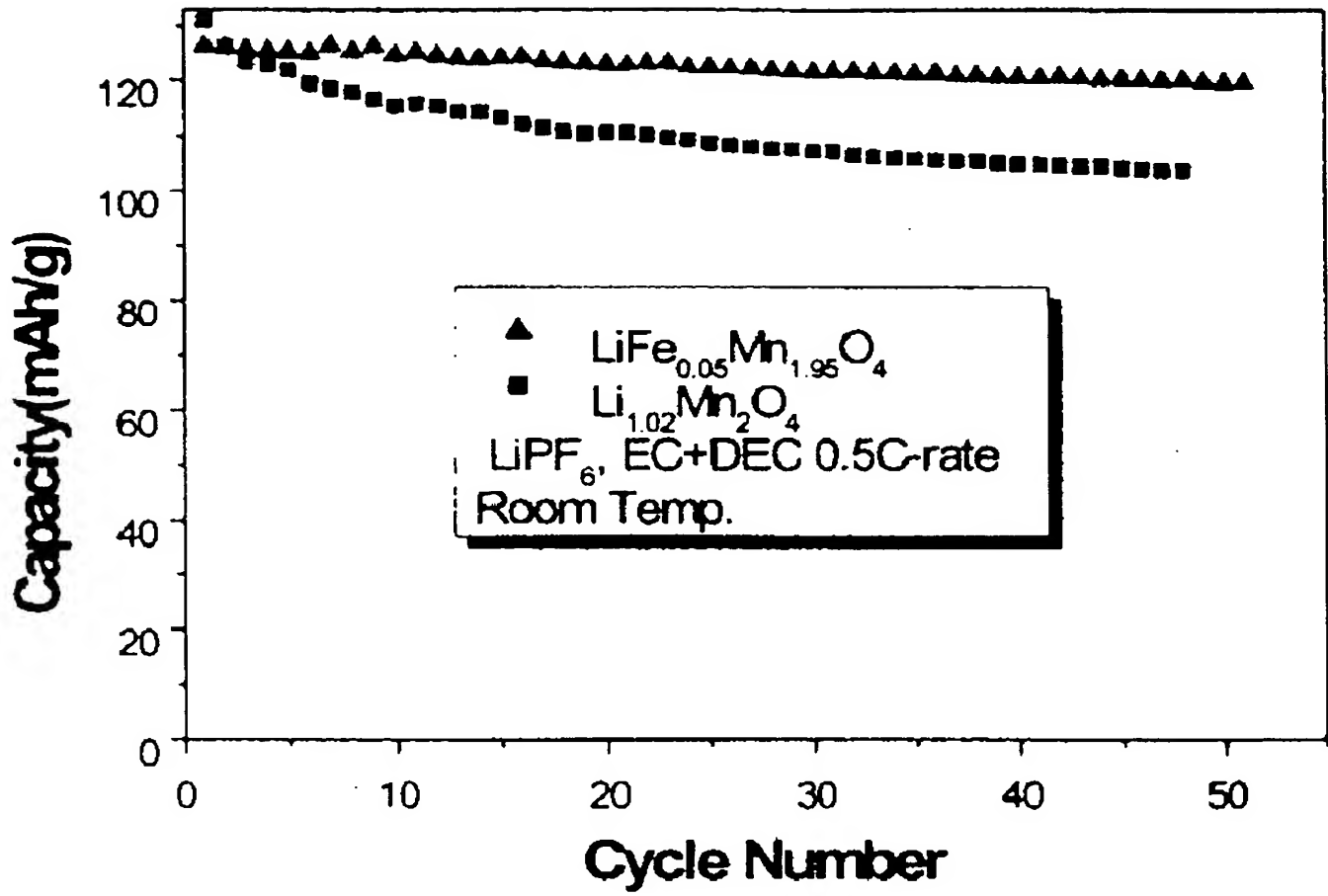
도면 1a



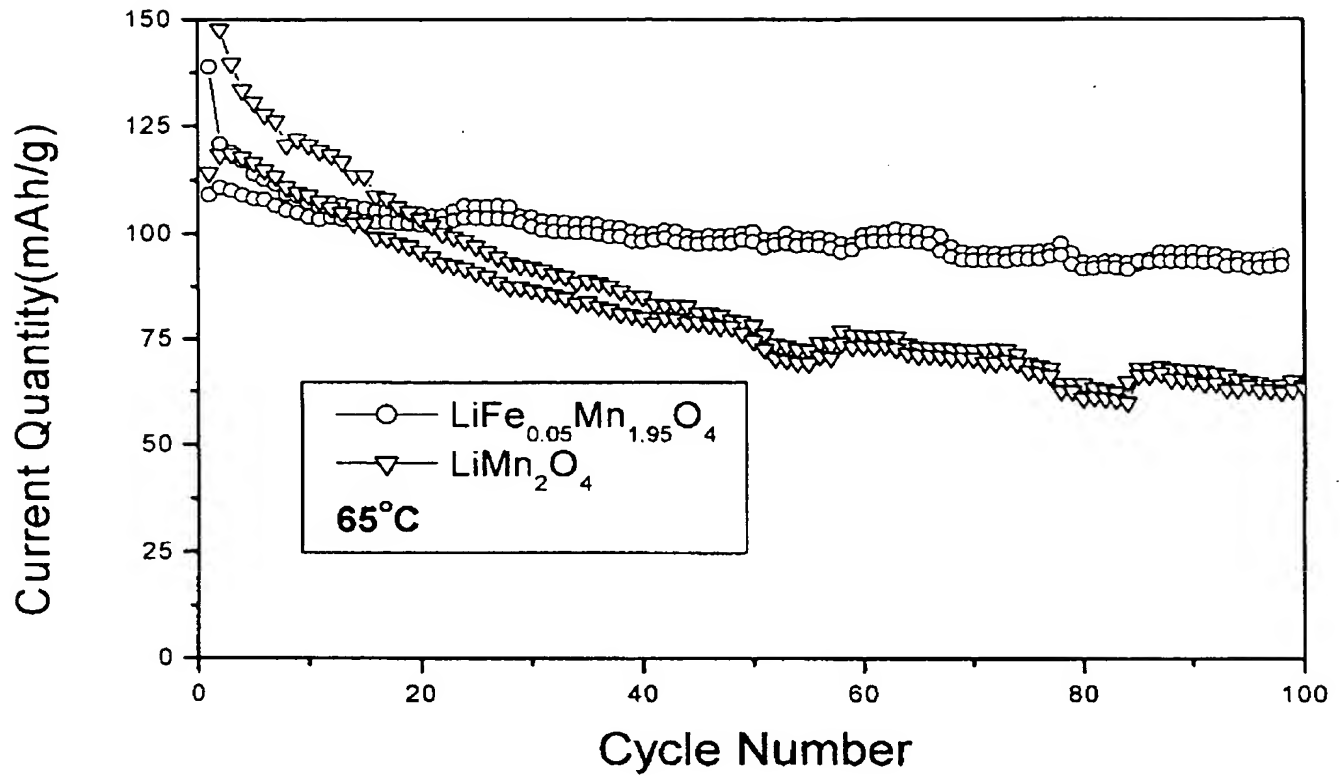
도면 1b



도면 2



도면 3



도면 4

